

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-102502

(43)Date of publication of application : 23.04.1993

(51)Int.Cl.

H01L 31/04  
H01L 21/20  
H01L 21/205

(21)Application number : 03-261852 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 09.10.1991 (72)Inventor : MIYAJI KENJI  
ASHIDA YOSHINORI  
FUKUDA NOBUHIRO  
YANAGAWA NORIYUKI

## (54) AMORPHOUS SOLAR CELL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve open end voltage, short photocurrent, and photoelectric conversion effect, by applying a semiconductor thin film which has crystallinity in a very thin film state, low absorption for visible light, and high carrier density to a conductive thin film, in order to obtain high performance of an amorphous solar cell.

**CONSTITUTION:** The P-layer or the N-layer of an amorphous solar cell is a crystalline semiconductor thin film whose total thickness is smaller than or equal to 300 $\mu$ m, which film is formed as follows; a process for forming a thin film while a growth surface is irradiated with ions generated by discharge of mixed gas of hydrocarbon compound or organic silicon compound and non-deposition gas and a process for performing ion irradiation only are repeated, and the thickness of a thin film formed by every one time repetition is 1-100 $\mu$ m. Thereby a crystalline semiconductor thin film of high carrier concentration which has a film thickness smaller than or equal to 300 $\mu$ m; and low absorption for visible light and has not been obtained by the conventional technique can be formed. By applying said thin film to the P-layer or the N-layer of an amorphous solar cell, the photoelectric conversion efficiency can remarkably be improved.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.08.1998

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted]

registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3107425

[Date of registration]

08.09.2000

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-102502

(43) 公開日 平成5年(1993)4月23日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04				
21/20		9171-4M		
21/205		7454-4M		
		7376-4M	H 0 1 L 31/04	B
		7376-4M		X

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-261852

(22) 出願日 平成3年(1991)10月9日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 宮地 賢司

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 芦田 芳徳

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 福田 信弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非晶質太陽電池

## (57) 【要約】

【目的】 本発明は、非晶質太陽電池の高性能化のために、導電性薄膜に極薄膜状態で結晶性を有し、可視光に対し、低吸収で、かつ、高キャリア密度の半導体薄膜を適用し、開放端電圧、短絡光電流、光電変換効率の改善を図る。

【構成】 非晶質太陽電池のp層またはn層が、炭化水素化合物または有機珪素化合物と非堆積性のガスの混合ガスの放電により生成するイオンを成長表面に照射しつつ薄膜を成膜する工程とイオン照射のみを行う工程とを繰り返し、かつその一回づつの繰り返しにおいて成膜される薄膜の厚みが1から100Åである全膜厚が300Å以下の結晶性半導体薄膜であることを特徴とする非晶質太陽電池。

【効果】 本発明により、従来技術では不可能であった膜厚が300Å以下で、可視光に対し低吸収で、高キャリア密度の結晶性半導体薄膜の形成が可能となり、この薄膜を非晶質太陽電池のp層またはn層に適用することにより、光電変換効率を顕著に改善することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に、第一の電極、第一の導電性薄膜、実質的に真性の薄膜、第二の導電性薄膜、第二の電極の順に形成せしめられた非晶質太陽電池において、該第一の導電性薄膜および／または第二の導電性薄膜が炭化水素化合物または有機珪素化合物と非堆積性のガスの混合ガスを放電させて得られた荷電粒子を含む雰囲気中、シリコン系薄膜形成原料を供給してシリコン系薄膜形成を行う工程と、該シリコン系薄膜形成原料の供給を停止して、炭化水素化合物または有機珪素化合物と非堆積性のガスの混合ガスを放電させて得られた荷電粒子を含む雰囲気中に当該薄膜形成表面をさらす工程とを繰り返す、かつ、その一回の繰り返しにおいて形成されるシリコン系薄膜の厚みが1から100Åである全膜厚が300Å以下の結晶性半導体薄膜であることを特徴とする非晶質太陽電池。

【請求項2】 イオン発生装置内に、炭化水素化合物または有機珪素化合物と非堆積性のガスの混合ガスを導入し、1～100Åの薄膜を、該薄膜形成表面へ低エネルギーイオンを照射しながら形成する工程と、該シリコン系薄膜形成原料の供給を停止して、更に該イオン照射を継続する工程とを繰り返す請求項1記載の非晶質太陽電池。

【請求項3】 薄膜成長表面へ照射する低エネルギーイオンが1 KeV以下である請求項2記載の非晶質太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非晶質太陽電池の高性能化に関し、特に、可視光に対して低吸収で、かつ、低抵抗、高キャリア密度の結晶性半導体薄膜を極薄膜状態で形成する技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 非晶質太陽電池は、電卓や時計を駆動するための出力の小さいエネルギー供給源として既に実用化されている。しかしながら、太陽光発電用途のように、0.1W以上のような出力の大きいエネルギー供給源としては、性能および安定性に関しては十分とはいええず、性能向上をめざして、各種の検討が実施されている。しかして、太陽電池の光電変換効率は開放端電圧、短絡光電流ならびに曲線因子の積で表される。各種の検討の結果、短絡光電流ならびに曲線因子については、現在の達成値は理論的に予想される値に近づいてきたが、こと開放端電圧は未だ充分改善されていない。

【0003】 太陽電池の信頼性向上のために、近年、光入射側にp層を設けたpin型非晶質太陽電池が検討されている。この非晶質太陽電池において、開放端電圧を改善するためには、p型半導体薄膜の光電特性を改善せねばならず、特に、光学的バンドギャップの拡大と電気導電率の向上を同時に行わねばならないところに、技術の

困難性があった。

【0004】 これらを満足する材料として、微結晶薄膜が提案されているが、プラズマCVD法などの従来技術を用いて、透明電極上にp型微結晶薄膜を形成すべき成膜条件で薄膜の形成を試みても、結果的には非晶質太陽電池の開放端電圧は向上していない。この理由として、pin型非晶質太陽電池のp層として必要十分な50～300Åの膜厚において、透明電極上にp型微結晶薄膜を形成することが困難なためであることが報告されている（例えば、ビー、ゴールドスタイン他「通常のRFグロー放電によって成膜されたp型SiC:H微結晶薄膜の特性」、アブライド フィジックス レター、53巻、2672～2674頁、1988年発行(B. Goldstein et al., "Properties of p+ microcrystalline films of SiC:H deposited by conventional rf glow discharge", Applied Physics letters, 53, p.2672～2674 (1988))。つまり、50～300Åの膜厚においては結晶化せず、高抵抗化しており、曲線因子も低く、開放端電圧の改善も得られない。一方、ECR(Electron Cyclotron Resonance)プラズマCVD法を用いてp層を形成した場合は、開放端電圧の改善および光電変換効率の向上が報告されているが、本法ではイオン衝撃による下地材料への損傷が激しく、本法によって得られるp型微結晶薄膜の特性を十分に引き出せていないのが現状である（例えば、ユタカ、ハットリ他「ECR-CVDで形成したp型微結晶SiC膜を用いた高効率アモルファスヘテロ接合太陽電池」テクニカルダイジェスト オフ インターナショナル PVSEC-3、171～174頁、1987年発行(Y. Hattori et al., "High Efficiency Amorphous Heterojunction Solar cell Employing ECR-CVD Produced p-Type Microcrystalline SiC Film", Technical Digest of the International PVSEC-3, p.171～174 (1987))。近年、成膜後、マイクロ波プラズマや高周波プラズマ等で発生させた原子状水素で処理することを繰り返すことにより、微結晶薄膜を得られることが報告されているが、これらについては、全膜厚が300Å以下でも微結晶化が可能であるかは言及されていない（例えば、エー、アサノ「水素化アモルファスシリコンおよび微結晶シリコン薄膜の網目構造に対する水素原子の影響」、アブライド フィジックス レター、56巻、533～535頁、1990年発行(A. Asano, "Effects of hydrogen atoms on the network structure of hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon thin films", Applied Physics letters, 56, p.533～535 (1990))、イサム、シミズ他「低基板温度での結晶性シリコンの成長に対する化学反応制御」、マテリアル リサーチ ソサエティー シンポジウム プロシーディング、164巻、195～204頁、1990年発行(I. Shimizu et al., "CONTROL OF CHEMICAL REACTIONS FOR GROWTH OF CRYSTALLINE Si AT LOW SUBSTRATE TEMPERATURE", Materials Research Society Symposium Proceeding Vol.164, p.195～204

3

(1990)))。また、900 ~1000Åのシリコン薄膜を形成後、イオンビームで処理することにより、微結晶薄膜が得られることも報告されているが、これらの場合、keV ~MeV オーダーの高エネルギーのイオンを照射しなければならず(例えば、ジェー. エス. イム他「アモルファスシリコン薄膜内でのイオン照射による結晶核生成」アプライド フィジックス レター、57巻、1766~1768頁、1990年発行(J.S. Imet al., "Ion irradiation enhanced crystal nucleation in amorphous Si thin films", Applied Physics letters, 57, p.1766 ~1768 (1990))、シー. スピネラ他「化学気相堆積法によるアモルファスシリコンへのイオンビーム照射下での粒成長機構」アプライド フィジックス レター、57巻、554 ~556 頁、1990年発行(C. Spinella et al., "Grain growth kinetics during ion beam irradiation of chemical vapor deposited amorphous silicon", Applied Physics letters, 57, p.554 ~556 (1990)))、下地材料への損傷が生じること、並びに、装置が極めて大型で高価なものになり、実用的でない。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、従来不可能であった極薄膜状態(300Å以下)で結晶性を有し、かつ、可視光に対して低吸収で、低抵抗、高キャリア密度の特性を有する結晶性半導体薄膜を形成できることを見出した。しかして、本発明の目的は、該結晶性半導体薄膜をp i nまたはn i p構成の非晶質太陽電池のp層および/またはn層に適用することにより、極めて高い開放端電圧、光電変換効率を達成せんとするにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、イオン発生装置内に炭化水素化合物または有機珪素化合物のガスを含むガスを導入し、成長表面へ好ましくは1keV以下の低エネルギーイオンを照射しながら100Å以下の極薄膜を形成後、更にイオン照射を継続することにより膜の結晶化が促進され、その工程を繰り返すことにより、300 Å以下の膜厚でも結晶性を有し、可視光に対し、低吸収で、かつ、低抵抗、高キャリア密度の半導体薄膜を形成することが可能であることを見出した。本半導体薄膜を非晶質太陽電池のp層および/またはn層に適用することにより、セル特性、特に、開放端電圧を大きく改善することが出来ることを見出し、本発明を完成した。

【0007】本発明は、基板上に、第一の電極、第一の導電性薄膜、実質的に真性の薄膜、第二の導電性薄膜、第二の電極の順に形成せしめられた非晶質太陽電池において、該第一の導電性薄膜および/または第二の導電性薄膜が炭化水素化合物または有機珪素化合物と非堆積性のガスの混合ガスを放電させて得られた荷電粒子を含む雰囲気、シリコン系薄膜形成原料を供給してシリコン系薄膜形成を行う工程(以下、成膜工程と略称する)

4

と、該シリコン系薄膜形成原料の供給を停止して、炭化水素化合物または有機珪素化合物と非堆積性のガスの混合ガスを放電させて得られた荷電粒子を含む雰囲気中当該薄膜形成表面をさらす工程(以下、改質工程と略称する)とを繰り返し、かつ、両工程の一回づつの繰り返しにおいて形成される薄膜の厚みが1から100Åである全膜厚が300Å以下の結晶性半導体薄膜であることを特徴とする非晶質太陽電池、を要旨とするものである。

【0008】図1に、本願発明が対象とする、非晶質太陽電池の層構成の一例を示す。

【0009】導電性薄膜の形成において、第一の導電性薄膜と第二の導電性薄膜とは、互いに異なる導電性を有するものである。例えば、第一の導電性をp型とすれば、第二の導電性はn型になる。その逆の場合もありうることは言うまでもない。本発明においては、第一の導電性薄膜および/または第二の導電性薄膜に特許請求の範囲に記述された結晶性半導体薄膜を適用することが特徴である。

【0010】まず、最初に、本発明における最大の特徴である結晶性半導体薄膜の形成方法の詳細について説明する。本発明の半導体薄膜の形成において、成膜工程は、その薄膜成長を炭化水素化合物または有機珪素化合物と非堆積性のガスの混合ガスを放電せしめて生成する荷電粒子を含む雰囲気で行うことに最大の特徴を有し、薄膜形成原料の供給手段、ひいては成膜手段自体は、特に限定されるものではない。具体的には、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの物理的成膜方法や光CVD、プラズマCVDなどの化学気相成膜(CVD)法により実施される。荷電粒子を含む雰囲気とは、炭化水素化合物または有機珪素化合物と非堆積性のガスを放電せしめて生成する、炭化水素や有機珪素および/または非堆積性ガスの陽イオンまたは陰イオンを含む雰囲気である。本発明においては、これを基板にバイアス電圧を印加する等の手段により、基板上に形成された薄膜表面に導く(衝突させる)ものである。

【0011】一方、改質工程とは、成膜工程での薄膜形成原料の供給を停止し、炭化水素化合物または有機珪素化合物と非堆積性のガスの混合ガスを放電せしめて生成する荷電粒子を含む雰囲気のみ継続させ、基板上に形成された薄膜形成表面に導き(さらし)、成膜工程で形成された半導体薄膜の性質を改質する工程である。なお、この際、炭化水素化合物または有機珪素化合物の分解生成種が薄膜表面を覆っても、なんら本発明の効果を妨げるものではない。また、勿論炭化水素化合物と有機珪素化合物は併用してもよい。

【0012】以下に、効果的な物理的成膜方法を説明する。前述したように、成膜工程での炭化水素化合物または有機珪素化合物と非堆積性のガスの混合ガスを放電せしめて生成する荷電粒子を含む雰囲気の発生は、これから説明する物理的成膜方法や化学気相成膜法と併せて行

われるものであるが、独立に制御できるものである。しかし、これは、改質工程での、炭化水素化合物または有機珪素化合物と非堆積性のガスの混合ガスを放電せしめて生成する荷電粒子を含む雰囲気の発生方法と同じ発生方法であるので、効果的な発生法などについては、後述する改質工程の具体的な項で説明する。

【0013】成膜のための出発原料として、シリコン、炭化シリコン、窒化シリコン、シリコン-ゲルマニウム合金または複合粉末、シリコン-錫合金または複合粉末などの元素や化合物、合金を効果的に用いることができる。成膜条件は、薄膜成長中に荷電粒子を含む雰囲気にさらず以外には、とくに限定されるものではなく、アルゴン、キセノン、ヘリウム、ネオン、クリプトン等の希ガス、水素、炭化水素、フッ素、窒素、酸素ガス等の雰囲気中で成膜することができる。具体的な条件として、ガス流量は、0.1 ~ 100sccm、反応圧力は、0.0001mtorr ~ 100mtorrの範囲である。また、成膜速度に応じて、流量、圧力、電力等の成膜条件は適宜選択される。

【0014】成膜温度の管理は、基板温度を管理することで成膜が行われる。温度範囲は、基本的には制約をうけるものではないが、改質工程に適合させて温度を設定することが好ましい。具体的には、500℃以下の温度範囲で選択される。

【0015】次に、効果的な化学気相成膜法の具体的な示例を示す。成膜のための原料ガスとして、一般式 $Si_nH_{4n-2}$  (nは自然数)で表されるモノラン、ジシラン、トリシラン、テトラシランなどシラン化合物やフッ化シラン、有機シラン、炭化水素、ゲルマニウム化合物などが用いられる。また、水素、重水素、フッ素、塩素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン、クリプトン、窒素などのガスを原料ガスとともに導入しても良い。これらのガスを用いる場合には、原料ガスに対して、0.01~100% (容積比率) の範囲で用いると効果的であり、成膜速度や膜特性を考慮して適宜選択されるものである。成膜条件については、物理的成膜方法と同様に、薄膜成長中に荷電粒子を含む雰囲気で行うこと以外にはとくに限定されるものではない。具体的な条件を以下に開示する。

【0016】光CVDは、低圧水銀ランプや重水素ランプや希ガスランプなどの、波長350nm以下の紫外光源を用いて原料ガスを分解し成膜が行われる。成膜時の条件として、ガス流量1 ~ 100sccm、反応圧力15mtorr ~ 大気圧、基板温度200 ~ 600℃、基板の耐熱性、成膜速度から考えられる成膜時間、改質工程の温度等を考慮すると、より好ましくは、300 ~ 500℃の範囲において適宜選択される。

【0017】また、プラズマCVDについて、以下に具体的に示す。放電の方式として、高周波放電、直流放電、マイクロ波放電、ECR放電等の方式を有効に用いることができる。原料ガスの流量1 ~ 900sccm、反応圧力0.001mtorr ~ 大気圧、電力1mW/cm<sup>2</sup> ~ 10W/cm<sup>2</sup> の

範囲で十分である。これらの成膜条件は成膜速度、放電方法に応じ適宜変更されるものである。基板温度は200 ~ 600℃であり、より好ましくは、300 ~ 500℃である。

【0018】本発明において、改質工程及び成膜工程における炭化水素化合物または有機珪素化合物と非堆積性のガスの混合ガスを放電せしめて得られたこれらの荷電粒子を含む雰囲気とは、炭化水素化合物または有機珪素化合物と非堆積性のガスの混合ガスをを用いた放電により、炭化水素や有機珪素および/または非堆積性ガスの陽イオンまたは陰イオンからなる荷電粒子を発生させ、成長表面に暴露した雰囲気である。その雰囲気中にイオン化されていないものが存在していても、なんら本発明の効果を妨げるものではない。この放電雰囲気に暴露するとともに、基板にバイアス電圧を印加し、イオン化した成分を効果的に基板上に導くことは改質方法としてより好ましい手段である。しかし、放電を発生させる方式は高周波放電、直流放電、マイクロ波放電、ECR放電等を有効に利用することができる。又、イオン発生装置により、効果的にイオンを発生せしめ、これを基板表面に導くことも本発明においては有用な方法である。具体的には、カウフマン型イオン銃やECRイオン銃など種々のイオン発生装置が用いられる。

【0019】本発明において、炭化水素化合物または有機珪素化合物のガスとは、メタン、エタンなどの飽和炭化水素化合物、エチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素化合物、メチルシラン、ジメチルシラン、ジシリルメタン、ジメチルジシランなどの有機シラン化合物などであり、これらのガスに必要なに応じて、水素ガス、重水素ガス、フッ素ガス、フッ化水素ガス、三フッ化窒素、四フッ化炭素、アルゴンガス、ネオンガス、ヘリウムガス、キセノンガス、クリプトンガスなどの非堆積性ガスを混合することは、本発明の妨げとはならず、むしろより好ましい態様である。炭化水素化合物または有機珪素化合物のガスとそれ以外のガスとの混合比は、欲する薄膜の吸収係数、導電率、キャリア密度に併せて、適宜、選択されるが、通常、100ppm ~ 100%、より好ましくは、1% ~ 50% の範囲に混合される。この混合比が低すぎる場合は、吸収係数が高くなってしまい、この混合比が高すぎる場合は、結晶化が阻害され、キャリア密度が低下し、高抵抗の膜となる。なお、すでに述べたように、炭化水素化合物と有機珪素化合物は併用してもよい。この場合は、混合比は両者の合計で上記の範囲になるようにする。

【0020】次に、改質工程の具体的な条件を開示する。放電を用いる場合には、放電電力1 ~ 500W、炭化水素化合物または有機珪素化合物を含むガスの流量5 ~ 500sccm、圧力0.001mtorr ~ 大気圧の範囲において、発生維持される。イオン銃を用いる場合には、炭化水素化合物または有機珪素化合物を含むガスの流量0.1 ~ 50scc

10 m、圧力0.0001mtorr ~100mtorrであり、イオンの発生ならびに十分の寿命を有する圧力範囲が用いられる。また、イオンエネルギーとしては、10~1000eVの範囲で十分であり、好ましくは100~600eVである。イオンのエネルギーをこの範囲を越えて高くすると、改質の効果よりも、イオンによる損傷やスパッタリング現象が激しくなり効果的でない。改質工程における温度条件は基板の温度で管理される。この基板温度は、成膜工程の基板温度と同じかあるいはより低い温度であり、室温から600℃、好ましくは、200~500℃である。一回の成膜工程においては、1~100Å、好ましくは3~50Åの膜厚に形成される。膜厚が100Åを越える場合には、本発明の効果が低下する。また、1Å未満の膜厚においては、実用性の観点から成膜、改質の繰り返し回数が増加するので好ましくない。1サイクルに要する時間は、特に限定される要件ではないが、1000秒以内である。

【0021】本発明の薄膜を非晶質太陽電池の第一の導電性薄膜および/または第二の導電性薄膜に適用するためには、当然のことながら、該導電性薄膜を形成する際に、上記に示されたガス以外にp型を付与するガスもしくはn型を付与するガスを導入する。p型を付与するガスとは、ジボランなどのホウ素水素化合物、三フッ化ホウ素などのハロゲン化ホウ素、トリメチルホウ素などの有機ホウ素化合物、三塩化アルミニウムなどのハロゲン化アルミニウム、トリメチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物などである。一方、n型を付与するガスとは、ホスフィンなどのリン水素化合物、三フッ化リンなどのハロゲン化リン、トリメチルリンなどの有機リン化合物、アルシンなどの砒素水素化合物、トリメチル砒素などの有機砒素化合物などのガスが用いられる。これらのガスに必要に応じて、水素ガス、重水素ガス、フッ化水素ガス、フッ素ガス、三フッ化窒素、四フッ化炭素、アルゴンガス、ネオンガス、ヘリウムガス、キセノンガス、クリプトンガスなどと混合することは、本発明の妨げとはならず、むしろより好ましい態様である。p型またはn型を付与するガスとそれ以外のガスとの混合比は、欲する薄膜の導電率、キャリア密度に併せて、適時、選択されるが、通常、10ppm~20%、より好ましくは、200ppm~5%の範囲に混合される。この混合比が低すぎる場合は、p型またはn型を付与するガスの不足のため、キャリア密度の高い膜が得られず、高抵抗の膜となる。また、この混合比が高すぎる場合は、結晶化が阻害され、やはり、キャリア密度の低い膜しか得られず、高抵抗の膜となる。なお、云うまでもないが、第一の導電性薄膜がp型の導電型の場合は、第二の導電性薄膜はn型の導電型であり、逆に第一の導電性薄膜がn型の導電型の場合は、第二の導電性薄膜はp型の導電型となる。

【0022】次に、実質的に真性の薄膜について説明する。本発明において、実質的に真性の薄膜は、水素化シ

リコン薄膜、水素化シリコンゲルマニウム薄膜、水素化シリコンカーボン薄膜などであり、非晶質太陽電池の光活性領域を形成するものである。これら実質的に真性の薄膜は、シラン、ジシランなどの分子内にシリコンを有する化合物、ゲルマンなどの分子内にゲルマニウムを有する化合物、メチルシランなどの有機シラン化合物または、これらの化合物と炭化水素ガスとの混合ガスなどから、目的の半導体薄膜に応じて適宜選択した原料ガスに、プラズマCVD法や光CVD法などの成膜手段を適用することにより容易に形成される。原料ガスを水素、重水素、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、クリプトンなどで希釈して用いることは、なんら本発明の効果を妨げるものではない。具体的な形成条件としては、温度は150~500℃、好ましくは、175~350℃であり、圧力は0.01~5 Torr、好ましくは、0.03~1.5 Torrで行われる。実質的に真性の薄膜の膜厚は、本発明の限定条件ではないが、通常、300~10000Åで十分である。

【0023】本発明で用いる基体や電極の材料については特に制限されず、従来用いられている物質が有効に用いられる。たとえば、基体としては絶縁性または導電性、透明、不透明のいずれの性質を有するものでもよい。基本的にはガラス、アルミナ、シリコン、ステンレススチール、アルミニウム、モリブデン、クロム、耐熱性高分子などの物質で形成されるフィルムあるいは板状の材料を有効に用いることができる。電極材料としては、第一または第二の電極のどちらかが、必ず、光入射側となり、光入射側にはもちろん透明あるいは透明性の材料を用いなければならないが、これ以外の実質的な制限はない。アルミニウム、銀、クロム、チタンなどの金属や酸化スズ、酸化亜鉛などの金属酸化物の中から適宜、選択して用いることができる。

【0024】なお、本発明の非晶質太陽電池を形成するために好ましい装置の一例の模式図を図2に示す。ここで、1は基体挿入室、2は第一の導電性薄膜形成室、3は実質的に真性の薄膜形成室、4は第二の導電性薄膜形成室、5は第二の電極形成室、6基体取り出し室、7は基体、8はRF電極、9は基体加熱電極、10はメタルマスク、11は第二の電極蒸発源、12は真空排気ライン、13は原料ガス導入ライン、14はシリコン蒸発源、15はイオン発生装置、16はゲート弁をそれぞれ示す。図2においては、第一の導電性薄膜形成室2は、シリコン蒸発源14、イオン発生装置15を備えており、ここで第一の導電性薄膜の形成工程と、その改質工程が行われる。なお、その詳細については、特願平3-248861号に記載されているとおりである。

【0025】

【実施例】実施例1

図2に示した装置を使用した。これは、上記したとおり、基体挿入室、第一の導電性薄膜形成室、実質的に真性の薄膜形成室、第二の導電性薄膜形成室、第二の電極

形成室からなり、第一の導電性薄膜形成室には、シリコンを堆積するための電子ビーム蒸着装置およびイオンを発生するためのイオン発生装置を有しているものである。第一の電極として、酸化スズが予め形成されたガラス基体は、基体挿入室で真空中加熱され、第一の導電性薄膜形成室に移送された。第一の導電性薄膜は、出発原料として、高純度シリコンをろつばにセットし、電子ビームを入射し、蒸発させた。イオン発生装置に、水素10 sccm、2%ジボラン/水素0.5 sccm、炭化水素化合物としてメタンガス0.2 sccm 導入し、圧力 $1 \times 10^{-3}$  Torrに調節し、イオンビーム電圧300V、加速電圧50V 印加し、イオンビームを発生させ、イオンビームのシャッターを開き、基板表面にイオンビームを照射した。同時に、電子ビーム蒸着装置のシャッターを20秒開き、基板上に20Åシリコン薄膜を蒸着した(成膜工程)。次に、電子ビーム蒸着装置のシャッターを閉じ、イオンビーム照射のみを10秒行った(改質工程)。こうして、電子ビーム蒸着装置のシャッターの開閉を各々の時間間隔で繰り返した。10回の繰り返しにより約200Åの厚みのp型結晶性シリコン薄膜を形成した。ついで、実質的に真性の薄膜形成室に当該基体を移送し、モノシランを10 sccm導入して、圧力0.05 Torr、温度250℃の条件でプラズマCVD法により、アモルファスシリコン薄膜を約6000Åの膜厚に形成した。プラズマCVD法は13.56MHzのRF放電を利用し、この時のRF電力は5Wであった。実質的に真性の薄膜形成後、第二の導電性薄膜形成室に当該基体を移送した。第二の導電性薄膜には、n型の導電性を付与するために、原料ガスとして、モノシラン/ホスフィン/水素を10/0.01/100の割合で導入し、圧力0.2 Torr、温度250℃、RF電力80Wで約500Åの厚みのn型微結晶シリコン膜を形成した。ついで、第二の電極形成室へ移送され、真空蒸着により、アルミニウム膜を第二の電極として形成した。

【0026】かくして得られた非晶質太陽電池の光電変換特性をAM-1.5、100mW/cm<sup>2</sup>の光をソーラーシュミレーターにより照射して測定した。この結果、開放端電圧0.980Vと非常に高い値を得た。短絡光電流、曲線因子とも、各々、18.15mA/cm<sup>2</sup>、0.730と高い値を保ち、結果として、光電変換効率13.0%と極めて優れた性能であった。なお、本第一の導電性薄膜の形成条件と同じ条件で形成した薄膜のみをラマン散乱スペクトルで測定したところ、結晶シリコン特有の520 cm<sup>-1</sup>のラマン散乱スペクトルが得られた。

#### 【0027】実施例2

実施例1において、第一の導電性薄膜の形成の場合の一回当たりの蒸着厚みならびに改質時間のみ変更し、それぞれ、約4Åおよび6秒とした。蒸着厚みの変更は、電子ビーム蒸着装置のシャッターを開く時間を変更することにより実施した。実施例1において、電子ビーム蒸着による蒸着速度が約1Å/秒と判明したので、本実施例

においては一回の成膜時間を4秒とした。蒸着工程-改質工程の50回の繰り返しにより約200Åのp型結晶性薄膜を形成した。実施例1と同様に光電変換特性を測定した結果、開放端電圧0.970V、短絡光電流18.01mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子0.733、と高い値であり、光電変換効率12.8%と優れた値であった。

#### 【0028】実施例3

実施例1において、第一の導電性薄膜の形成の場合の一回当たりの蒸着厚みならびに改質時間のみ変更し、それぞれ、約80Åおよび10秒とした。蒸着厚みの変更は電子ビーム蒸着装置のシャッターを開く時間を変更することにより実施した。実施例1において、電子ビーム蒸着による蒸着速度が約1Å/秒と判明したので、本実施例においては一回の成膜時間を80秒とした。蒸着工程-改質工程の3回の繰り返しにより約240Åのp型結晶性薄膜を形成した。実施例1と同様に光電変換特性を測定した結果、開放端電圧0.973V、短絡光電流18.12mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子0.732、と高い値であり、光電変換効率12.9%と優れた値であった。

#### 【0029】比較例1

実施例1において、第一の導電性薄膜の形成の場合に、イオン照射のみでの改質工程を経ることなく200Åの厚みにまでp型結晶性薄膜を形成した。すなわち、イオンビーム蒸着装置と電子ビーム蒸着装置のシャッターを同時に開き、実施例1において、電子ビーム蒸着による蒸着速度が約1Å/秒と判明したので、200秒後に両方のシャッターを閉じて、p型結晶性薄膜の形成を終了した。本試料も実施例と同様の光電変換特性を測定したところ、開放端電圧0.880V、短絡光電流16.70mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子0.675、光電変換効率9.92%と実施例に比べ低い性能であった。本第一の導電性薄膜の形成条件と同じ条件で形成した薄膜のみをラマン散乱スペクトルで測定したところ、結晶シリコン特有の520 cm<sup>-1</sup>のラマン散乱スペクトルは認められず、性能が低い原因は、この結晶化の有無によるものと判明した。本比較例は導電性の薄膜に結晶性薄膜を適用するには、成膜とイオン照射による改質を繰り返すことが必須であることを示すものである。

#### 【0030】比較例2

実施例1において、第一の導電性薄膜の形成の場合に、Si薄膜を200Åの厚みにまで形成した後、イオン照射のみを継続した。照射のみの時間は1000秒とした。本条件により得られた素子の光電変換特性は、開放端電圧0.882V、短絡光電流16.65mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子0.690、光電変換効率10.1%と低い性能であった。本第一の導電性薄膜の形成条件と同じ条件で作製した薄膜も、結晶化しておらず、その為、開放端電圧、短絡光電流の改善が得られていない。本比較例は、導電性薄膜に結晶性薄膜を適用する上で、成膜-改質工程の繰り返しの一回当たりの膜厚に上限があることを示すものである。



## 【0031】比較例3

実施例1において、第一の導電性薄膜の形成の場合に、成膜工程でイオン照射を行わずに膜形成を実施した。すなわち、電子ビーム蒸着装置のシャッターを20秒開き、基板上に20Åシリコン薄膜を蒸着後、電子ビーム蒸着装置のシャッターを閉じるとともに、イオンビームのシャッターを開き、イオンビーム照射を10秒行った。次に、イオンビームのシャッターを閉じるとともに、電子ビーム蒸着装置のシャッターを再び開けて成膜を行う。この成膜と改質の繰り返しを10回繰り返すことにより、約200Åのp型微結晶薄膜を形成した。本条件により得られた素子の光電変換特性は、開放端電圧0.876V、短絡光電流16.37mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子0.695、光電変換効率9.97%と低い性能であった。本第一の導電性薄膜の形成条件と同じ条件で作製した薄膜も、結晶化しておらず、その為、開放端電圧、短絡光電流の改善が得られていない。すなわち、本比較例は、導電性薄膜に結晶性薄膜を適用する上で、成膜工程においてもイオン照射が必要であることを示すものである。

## 【0032】

【発明の効果】以上の実施例ならびに比較例から明らかなように、本方法を用いて作製した半導体薄膜は、300Å以下の膜厚においても、結晶性を有しており、このことが、従来、困難であった微結晶半導体薄膜の非晶質太陽電池のp層およびn層への適用を可能ならしめ、開放端電圧、短絡光電流の大幅な改善につながった。し

たがって、本発明は電力用太陽電池に要求される高変換効率ならびに高信頼性を可能にする技術を提供できるものであり、エネルギー産業にとって、極めて有用な発明であると云わざるを得ない。

## 【図面の簡単な説明】

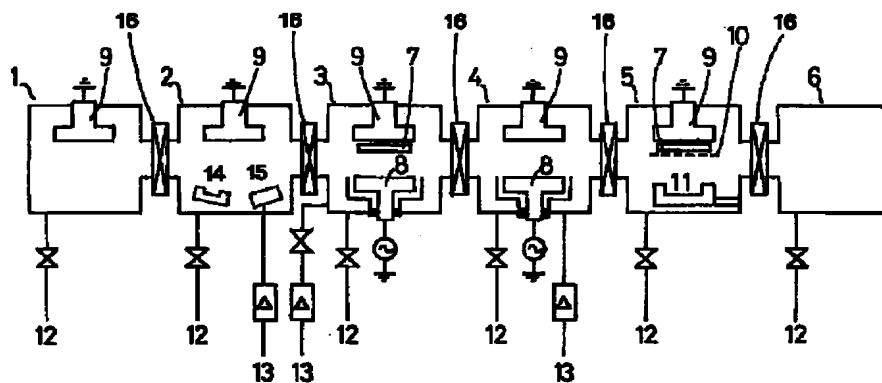
【図1】本発明により得られる非晶質太陽電池の構成の一例を示す断面模式図。

【図2】本発明の素子を形成するために好ましい装置の一例を示す模式図。

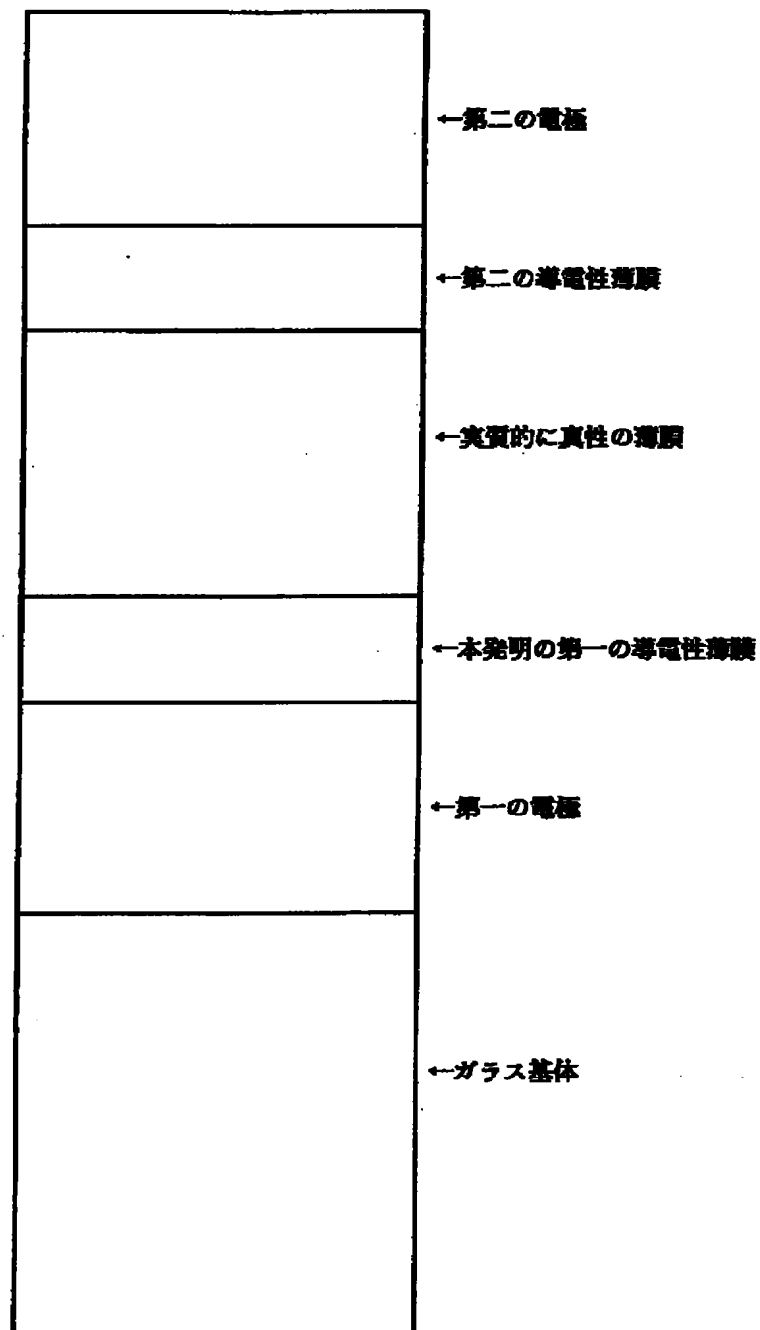
## 【符号の説明】

- 1 基体挿入室
- 2 第一の導電性薄膜形成室
- 3 実質的に真性の薄膜形成室
- 4 第二の導電性薄膜形成室
- 5 第二の電極形成室
- 6 基体取り出し室
- 7 基体
- 8 RF電極
- 9 基体加熱電極
- 10 メタルマスク
- 11 第二の電極蒸発源
- 12 真空排気ライン
- 13 原料ガス導入ライン
- 14 シリコン蒸発源
- 15 イオン発生装置
- 16 ゲート弁

【図2】



【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 柳川 紀行  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内